

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329971

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/10	P T R			
C 0 8 F 2/50	MDN			
G 0 3 F 7/027	5 1 1			
	7/031			
H 0 5 K 3/28	D 7511-4E			

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-136946

(22)出願日 平成5年(1993)5月17日

(71)出願人 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 工藤 庄司
 埼玉県越谷市大字北川崎754-8

(72)発明者 磯部 孝治
 埼玉県和光市新倉1-20-10

(72)発明者 谷口 信雄
 埼玉県浦和市井沼方263

(72)発明者 横島 実
 茨城県取手市井野2291

(54)【発明の名称】樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】感光性、現像性に優れ、硬化物は密着性、硬度、電気絶縁性、半田耐熱性、耐薬品性及び耐メッキ性等に優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー(A)、光重合性ビニル系モノマー及び/又は有機溶剤からなる希釈剤(B)、特定の重合開始剤(C)並びに特定の光重合促進剤(D)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

(2)

特開平 6-329971

2

に優れた硬化物を与えるソルダーレジスト樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】ソルダーレジストはプリント配線板に部品をはんだ付けする時に必要以外の部分へのはんだ付着の防止及び回路の保護を目的とするものであり、そのため密着性、電気絶縁性、半田耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性及び耐メッキ性などの諸特性が要求される。ソルダーレジストとして初期のものは、エポキシラミン系の熱硬化型のものが使用されていたが、半田耐熱性、耐薬品性及び耐メッキ性等の問題があり、産業用のプリント配線板用として、例えば特公昭51-14044号公報に、これらを改良したエポキシ系の熱硬化型のものが開示されており主流となっている。又、民生用のプリント配線板用としては、生産性が重視されることから、例えば特公昭61-48800号公報に開示されているような速硬化性の紫外線硬化型のものが主流となっている。しかし、紫外線硬化型は厚膜での内部硬化性に問題があり、又、半田耐熱性も劣り、産業用プリント配線板用としては使用できない。又、これらは、ソルダーレジストパターンの形成方法としてスクリーン印刷法を利用しているが、最近のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化、部品の表面実装化に対応するソルダーレジストパターンの形成には、ニジミ及び回路間への埋込み性に問題があり、ソルダーレジスト膜としての機能を果し得なくなってきた。このような問題を解決するためにドライフィルム型フォトソルダーレジストや液状フォトソルダーレジストが開発されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ドライフィルム型フォトソルダーレジストの場合、高密度プリント配線板に用いた場合、半田耐熱性や密着性が充分でない。一方、液状フォトソルダーレジストで現在市販されているものは現像液として有機溶剤或は希アルカリ水溶液を使用するものがあり、有機溶剤を使用する場合、大気汚染の問題や、溶剤が高価なうえ、耐溶剤、耐酸性にも問題がある。又、希アルカリ水溶液で現像するものは、光重合開始剤の組合せによっては現像性が悪くなり問題がある。又、生産性の点から、感度の向上がたえず求められている。

【0004】

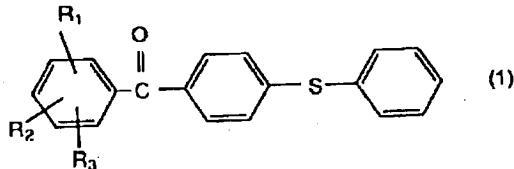
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題を解決するため銳意研究の結果、現像性が良好で高感度で、半田耐熱性、耐メッキ性、硬度、密着性、耐薬品性、電気絶縁性等に優れた、希アルカリ水溶液又は水で現像が可能な樹脂組成物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、

【0005】1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー(A)、光重合性

【特許請求の範囲】

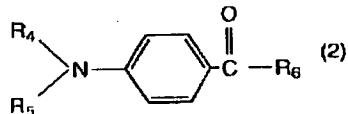
【請求項1】1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー(A)、光重合性ビニル系モノマー及び/又は有機溶剤からなる希釈剤(B)、式(1)で示される化合物(C)、

【化1】



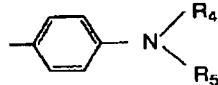
(式中、R₁、R₂及びR₃はそれぞれ水素原子、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、C₁～C₅のアルキル基、C₁～C₅のアルコキシ基のいずれかである。但し、R₁、R₂及びR₃が同時に水素原子の場合を除く。)並びに式(2)で示される化合物(D)

【化2】



(式中、R₄、R₅はC₁～C₅のアルキル基、R₆はO R₇、-OCH₂CH₂CH₂OR₇、水素原子、C₁～C₁₃のアルキル基、フェニル基又は

【化3】



を示し、R₇はC₁～C₁₃のアルキル基である。)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する感光性プレポリマー(A)、光重合性ビニル系モノマー及び/又は有機溶剤からなる希釈剤(B)、前記、請求項1記載の式(1)で示される化合物(C)、並びに前記請求項1記載の式(2)で示される化合物(D)を含むことを特徴とするソルダーレジスト樹脂組成物。

【請求項3】請求項1又は請求項2記載の樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にプリント配線板用ソルダーレジストとして有用な樹脂組成物及びその硬化物に關し、更に詳しく述べては、パターンを形成したフィルムを通して選択的に活性光線により露光し未露光部分を現像することによるソルダーレジストパターンの形成において、現像性に優れ、かつ露光部の現像液に対する耐性を有し、感光性、密着性、電気絶縁性、耐電触性、半田耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性及び耐メッキ性

10

20

40

50

(3)

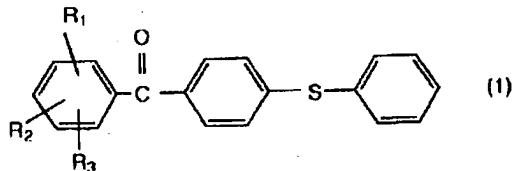
特開平6-329971

3

ビニル系モノマー及び／又は有機溶剤からなる希釈剤
(B)、式(1)で示される化合物(C)

【0006】

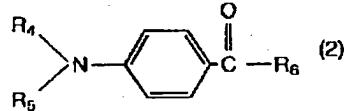
【化4】



【0007】(式中、R₁、R₂及びR₃はそれぞれ水素原子、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、C₁～C₅のアルキル基、C₁～C₅のアルコキシ基のいずれかである。但し、R₁、R₂及びR₃が同時に水素原子の場合を除く。)並びに式(2)で示される化合物(D)、

【0008】

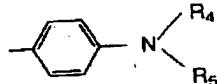
【化5】



【0009】(式中、R₄、R₅はC₁～C₅のアルキル基、R₆は-OR₇、-OCH₂CH₂OR₇、水素原子、C₁～C₁₃のアルキル基、フェニル基又は、

【0010】

【化6】



【0011】を示し、R₇はC₁～C₁₃のアルキル基である。)を含むことを特徴とする樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びその硬化物に関する。以下、本発明の樹脂組成物の各構成成分について説明する。本発明に使用する1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー(A)としては、例えば

(a) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸によるエポキシ基のエステル化物(a-1)のエステル化反応によって生成する二級水酸基と飽和又は不飽和多塩基酸無水物との負荷物(a-1-1)及び(a-1-1)とジイソシアネート類を介して1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応物(a-1-2)

(b) ヒダントインエポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸によるエポキシ基のエステル化物(b-1)等が挙げられる。

【0012】前記ノボラック型エポキシ化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノール及びアルキルフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応して得られるノボラック類とエピクロ

ルヒドリンを反応させて得られるものが適しており、東都化成社製YDCN-701、YDCN-704、YPD-638、YDPN-602、ダウケミカル社製DEN-431、DEN-439、チバ・ガイギー社製EPN-1138、EPN-1235、EPN-1299、大日本インキ化学工業社製N-730、N-770、N-865、N-665、N-673、VH-4150、VH-4240、日本化薬社製EOCN-120、BRPN等が挙げられる。又、ノボラック型エポキシ化合物の一部又は全部を、例えば油化シェル社製エピコート828、エピコート1007、エピコート807、大日本インキ化学工業社製エピクロン840、エピクロン860、エピクロン3050、ダウ・ケミカル社製DER-330、DER-337、DER-361、ダイセル化学工業社製セロキサイド2021、三菱ガス化学社製TETRAD-X、TETRAD-C、日本曹達社製EPB-13、EPB-27、チバ・ガイギー社製GY-260、GY-255、XB-2615等のビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、アミノ基含有、脂環式、或はポリブタジエン変性等のグリシジルエーテル型等のエポキシ化合物に置きかえることができるが、クレゾール或はフェノールノボラック型エポキシ化合物を用いるのが特に好ましい。

【0013】前記不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸及び、飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類、或は飽和又は不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシル化合物との半エステル類、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、などの飽和又は付飽和二塩基酸無水物とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、或は前記飽和又は不飽和二塩基酸とグリシル(メタ)アクリレートを常法により等モル比で反応させて得られる半エステル等が単独又は混合して用いられるが特にアクリル酸が好ましい。

【0014】前記飽和又は不飽和多塩基酸無水物としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、トリメリット酸等の無水物が用いられるが、特に無水テトラヒドロフタル酸、無水フタル酸又は無水ヘキサヒドロフタル酸が好ましい。

【0015】前記ジイソシアネート類としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が用いられる。特にトリレンジイソシアネート

(4)

特開平6-329971

5

又はイソホロンジイソシアネートが好ましい。次に前記1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジ(メタ)アクリレート等が用いられ、特にヒドロキシエチルアクリレート又はペントエリスリトールトリアクリレートが好ましい。

【0016】前記ヒダントインエポキシ樹脂としては、5, 5-ジメチルヒダントインジエポキシド、5, 5-ジエチルヒダントインジエポキシド等のジエポキシドと5, 5-ジメチルヒダントイン、5, 5-ジエチルヒダントイン等のヒダントイン類との縮合反応物又は縮合反応物とエピクロルヒドリンとの反応物等を挙げることができる。前記ノボラック型エポキシ化合物又はヒダントインエポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸によるエポキシ基のエステル化物(a-1)又は(b-1)は、エポキシ当量/カルボン酸当量が通常0.8~3.3好ましくは0.9~1.1の範囲で常法により反応が行われる。この当量比が0.8以下では遊離酸が残存することにより、半田耐熱性が低下し、臭気も大きい。3.3を越える場合には、感光性が低下するのであまり好ましくない。例えば前記ノボラック型エポキシ化合物又はヒダントインエポキシ樹脂をセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルメチルケトン等の有機溶剤に溶解しハイドロキノン、メトキノン等の熱重合禁止剤及びベンジルジメチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド等を触媒として前記不飽和モノカルボン酸を混合して70~140°Cで加熱攪拌により反応させ得られる。

【0017】前記ノボラック型エポキシ化合物のエステル化物(a-1)の二級水酸基と前記多塩基酸無水物の付加反応の比率は、(a-1)の有する二級水酸基当量に対して酸無水物当量は0.3以上が好ましく、生成樹脂の酸価の範囲は通常3.0~1.60mg/KOH/g、好ましくは4.5~1.20mg/KOH/gである。酸価が3.0以下ではアルカリ現像液に対する溶解性が悪くなり、逆に1.60以上では硬化膜の耐アルカリ性、電気特性などのソルダーレジストとしての諸特性を低下させる要因となる恐れがある。この場合(a-1)はエポキシ基の残存が多いと飽和又は不飽和多塩基酸無水物との反応時にゲル化し易くなるため、エポキシ基の残存率は20%以下が適し、好ましくは15%以下である。反応温度は70~120°Cが好ましい。

【0018】前記(a-1-1)の残存する二級水酸基と前記ジイソシアネート類を介して1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応物(a-1-2)は、例えば前記ジイソシアネート類と前記1分

6

子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類を当モル比で、セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルメチルケトン等の有機溶剤の存在又は不存在下で、トリプチルスズジラウレート等の有機スズ化合物を触媒として、常法により30~100°Cで加熱攪拌により2~12時間反応させ半ウレタンアクリレートを合成する。次に(a-1-1)の有する二級水酸基当量に対して半ウレタンアクリレートのイソシアネート当量が通常0.1以上好ましくは0.2以上の反応比率となるように混合後通常3.0~100°Cで2~12時間加熱攪拌により反応させて得られる。この場合の当量比が0.1以下では活性光線による硬化性を高める効果が得られない恐れがある。

【0019】本発明で使用する希釈剤(B)である光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート類、メトキシテトラエチレングリコール、ボリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加物の多価(メタ)アクリレート類、グリセリントリグリシルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシルエーテル、トリグリシルエーテル等のグリシルエーテルの(メタ)アクリレート類、及びメラミン(メタ)アクリレート等が挙げられる。又、有機溶剤としては、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。上記希釈剤(B)の使用目的は、光重合性ビニル系モノマーの場合は、感光性プレポリマーを希釈せしめ、塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強する役目をし、有機溶剤の場合は、感光性プレポリマーを溶解し希釈せしめ、それによって液状として塗布し、次いで、乾燥させることにより造膜せしめる役目をする。従って、用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式或いは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

(5)

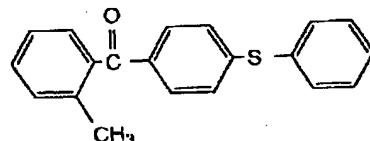
特開平6-329971

7

【0020】本発明に使用する光重合開始剤としての式(1)で示される化合物(C)の具体例としては、例えば

【0021】

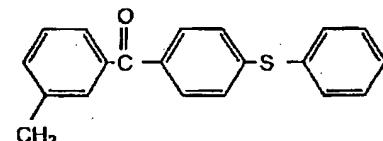
【化7】



(3)

【0022】

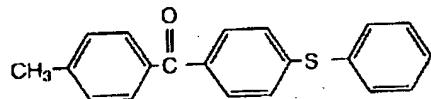
【化8】



(4)

【0023】

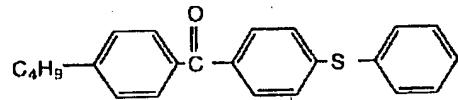
【化9】



(5)

【0024】

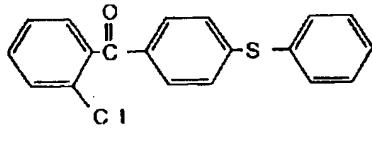
【化10】



(6)

【0025】

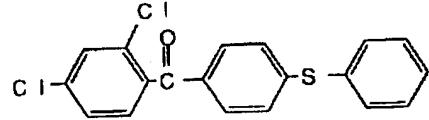
【化11】



(7)

【0026】

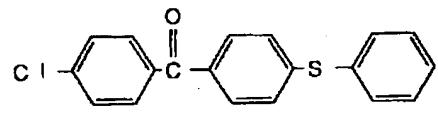
【化12】



(8)

【0027】

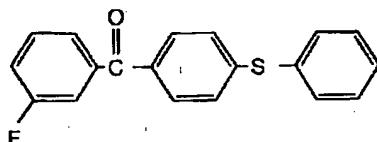
【化13】



(9)

8

【化14】

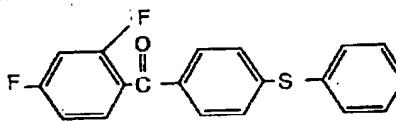


(10)

【0029】

【化15】

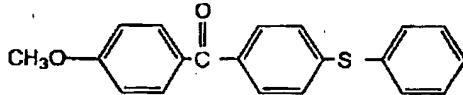
10



(11)

【0030】

【化16】



(12)

【0031】等を挙げることができる。好みのものとしては、例えば前記式(4)、(5)及び(7)の化合物等を挙げることができる。

【0032】本発明に用いられる光重合促進剤として式(2)で示される化合物(D)の具体例としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-n-ブトキシエチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート等を挙げることができる。

【0033】本発明の樹脂組成物は(A)～(D)成分を混合、分散、溶解、混練等の処理を施すことにより得ることができる。かくして得られる樹脂組成物には、更に必要に応じて、感光性の改良のために、通常の光重合開始剤、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オニン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-エチルアントラキノン、2-メチル-1-(4-モルフォリノフェニル)-2-ジ(2-メトキシエチル)アミノ-プロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等を、単独或は2種以上組合せて用いることができる。又、メラミン類、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、トリグリジルイソシアヌレート、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂及びこれらエポキシ樹脂のエポキシ硬化剤としてイミダゾール類、ジシアニジアミド、トリアジン類、グアナミン類、

(6)

9

尿素誘導体等を併用することができる。又、上記エポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸エステル化物或は、常温で固体で前記希釈剤（B）に難溶性のアクリレート類等を使用することができる。

【0034】本発明の樹脂組成物の構成成分である（A）～（D）成分の使用割合は、（A）成分は21～84重量%が好ましく、特に好ましくは28～76重量%、（B）成分は11～78重量%が好ましく、特に好ましくは16～66重量%、（C）成分は0.5～25重量%が好ましく、特に好ましくは1～20重量%（D）成分は0.05～25重量%が好ましく、特に好ましくは0.2～20重量%である。又、本発明の樹脂組成物には、密着性、硬度等の特性を上げる目的で必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粒状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉等の慣用の無機充填剤が使用でき、その配合比率は樹脂組成物の通常0～60重量%であり、好ましくは5～40重量%である。さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン、カーボンブラック、等の慣用の着色剤、ハイドロキノン、メトキノン、フェノチアジンなどの熱重合禁止剤、アスペスト、オルペン、ペントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤及び／又は、レベリング剤、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知の添加剤類を用いることができる。

【0035】かかる樹脂組成物をフォトマスクを通し露光した後のソルダーレジストパターン形成する為の現像液としては、感光性プレポリマー（A）の選択により異なるが、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン等などのアルカリ水溶液或は水等が使用できる。本発明の樹脂組成物の硬化物を得るには例えば紫外線等の放射線により照射し得ることができる。具体的には低圧、中圧、高圧及び超高圧水銀灯、キセノンランプ又は、メタルハライドランプ等を用いて、紫外線を照射することによって硬化することができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、合成例中の部は重量部である。

合成例1

エポキシ当量が218のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製EOCN-103）109.0部、アクリル酸39.6部、カルビトールアセテート41.2.5部、イプソール#150（テトラメチルベンゼン主体の石油系溶剤：出光石油化学社製）41.2.5部、ハイドロキノン1.1部、トリフェニルホスフィン8.3部を仕込み、100～110℃で15時間反応させ、酸価

(6) 特開平6-329971

10

が2.0mg/KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸によるエステル化物（a-1）を得た。次いで（a-1）70.0部、無水フタル酸を12.0部混合し、95～100℃に昇温し8時間反応し固型分の酸価が8.5mg/KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸によるエステル化物（a-1）の酸無水物付加物（a-1-1）の有機溶剤液が得られた。

【0037】合成例2

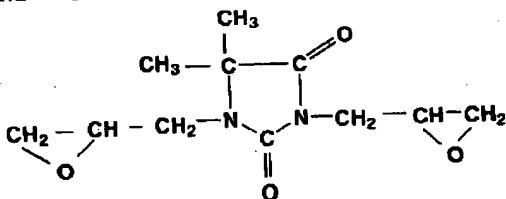
8.7部のトリレンジイソシアネート（2.4位6.5%、2.6位3.5%の混合物）と5.0部のカルビトールアセテートと5.0部のイプソール#150を仕込み、25℃に加温し、攪拌しながら、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート6.5部、カルビトールアセテート5.0部及びイプソール#150、5.0部、メトキノン0.05部、ジブチルチルジラウレート0.2部の混合液を3.5℃を越えない様に調節しながら2時間かけて滴下する。次に50℃に昇温し4時間攪拌し、反応を行い、末端アクリル基の半ウレタン化合物を得た。次に合成例1で得たノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸によるエステル化物（a-1）の酸無水物付加物（a-1-1）の有機溶剤液164.0部を混合し、80℃に昇温し、6時間反応後、冷却し、ノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸によるエステル化物（a-1）の酸無水物付加物（a-1-1）のウレタンアクリレート付加物（a-1-2）の有機溶剤液を得た。

合成例3

構造式

【0038】

【化17】



【0039】の化合物2モルと5.5-ジメチルヒダントイイン1モルとを結合させることにより得られたヒダントイインエポキシ樹脂（エポキシ当量304、軟化点67℃）60.8部、アクリル酸14.0部、メトキノン0.4部、トリフェニルホスフィン2.7部及びカルビトールアセテート16.0部及びソルベントナフサ16.0部を仕込み、95℃で反応させ、ヒダントイインエポキシアクリレート（b-1）を得た。

【0040】実施例1～4、比較例1、2

表1に示す配合組成（数値は重量部）に従って予備混合後、3本ロールミルで3回混練し、本発明の樹脂組成物を得た。次に東洋精機社製、グラインドメーターで粒度を測定したところ全て20μm以下であった。この樹脂組成物をスクリーン印刷法により銅スルホールプリント配線板の全面に30μmの厚さになるように塗布した。

(7)

特開平6-329971

11

次いで熱風循環炉に入れ、80℃で30分間乾燥後室温まで冷却し、乾燥塗膜を得た。次にパターンを形成したフォトマスクを塗膜面に接触させ、オーケ製作所社製、超高压水銀灯露光装置を用いて露光し、フォトマスクを塗膜面より剥離し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液とし、2.0 kg/cm²のスプレー圧で現像し、水洗乾燥した。次に150℃に昇温した熱風循環炉に60分間入れボストキュア、ソルダーレジストパターンを形成した。上記実施例1~4及び比較例1、2において得られたソルダーレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの諸特性について試験した結果を表2に示す。なお、表2の各性能の試験方法及び評価判定は下記のとおりである。

【0041】(1) 感光性試験

365 nmの波長の紫外線の照射光量をオーケ製作所製の積算光量を用い200 mJ/cm²、300 mJ/cm²及び500 mJ/cm²照射し、それぞれの現像液で2 kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像せしめた後の塗膜の状態を目視判定した。

- ：全く変化が認められない
- △：表面が変化している
- ×：塗膜が脱落する

【0042】(2) 現像性試験

樹脂組成物を銅スルホールプリント配線板の全面に30 μmの厚さになるように塗布し、次いで熱風循環炉に入れ、80℃で30分、60分、90分放置し、それぞれフォトマスクを通して365 nmの波長の紫外線の照射光量をオーケ製作所社製の積算光量計を用い500 mJ/cm²照射したものをテストピースとし、現像液(1%炭酸ナトリウム水溶液)で2 kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行なった後の未露光部の除去された状態を目視判定した。

- ：完全に現像ができた
- ：表面に薄く現像されない部分がある
- △：全体的に現像残りがある
- ×：ほとんど現像されていない

(3) 密着性試験

それぞれフォトマスク365 nmの波長の紫外線の照射光量をオーケ製作所製の積算光量計を用い500 mJ/cm²照射したものを、それぞれの現像液で2 kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後、ボストキュアしテストピースとし、JIS D0202の試験方法に従って基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープ

12

によりピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。

- ：100/100で全く剥れのない
- ：100/100クロスカット部が少し剥れた
- △：50/100~90/100
- ×：0/100~50/100

(4) 鉛筆硬度試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS K 5400の試験方法に従って1 kgの荷重で硬度を測定した。

10

【0043】(5) 耐酸性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、10容量% H₂SO₄水溶液に20℃で30分間浸漬後取り出し、塗膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。

- ：全く変化が認められない
- △：僅かに変化している
- ×：塗膜にフクレ或は膨潤脱落がある

(6) 耐アルカリ性試験

20

10容量% H₂SO₄水溶液を10%水酸化ナトリウム水溶液に変えた以外は耐酸性試験と同様に試験評価した。

(7) 耐溶剤性試験

10容量%硫酸水溶液をアセトンに変えた以外は、耐酸性試験と同様に試験評価した。

【0044】(8) 耐メッキ性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ「オートロネクスC1」(米国セルレックス社製金メッキ液)を用い30℃の液温で1 A/dm²の電流密度により10分間メッキを行って1.5 μmの厚さの金メッキ析出させた後の塗膜の状態を耐酸性試験と同様に評価した。

(9) 耐半田性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS C 6481の試験方法に従って、260℃の半田浴に10秒間浸漬を1回、3回及び5回行った後の塗膜の状態を耐酸性試験と同様に評価した。

(10) 絶縁抵抗測定

IPC-B-25のくし型テストパターンBを用い、それぞれ密着性試験と同様の条件でテストピースを作製し、IPC-SM-840Bの試験方法(IPCクラスIII)に従い、7日後の吸湿及び電触後の絶縁抵抗を測定した。

【0045】

【表1】

表1

実施例	比較例				
	*12				
1	2	3	4	1	2
合成例1で得た(a-1-1)	93	93		93	
合成例2で得た(a-1-2)			100	100	
合成例3で得た(b-1)			93		

(8)

特開平6-329971

13

14

KAYARAD R-2058 * 1	20	20	20	20	20	20
KAYARAD DPHA * 2	5	5	5	5	5	5
プロピレングリコール						
ジメチルエーテル	5	5	5	5	5	5
TEPIC-S * 3	10	10	10	5	10	5
KAYARAD SPGDA * 4				5		5

式(1)で示される化合物(C)

①	* 5	5
②	* 6	5
③	* 7	5 5

式(2)で示される化合物(D)

KAYACURE EPA * 8	5	5	5	5	1	5
イルガキュア-907 * 9					9	
KAYACURE DETX-S * 10						5
硫酸バリウム	22	22	22	22	22	22
酸化アルミニウム粉	5	5	5	5	5	5
微粒タルク	5	5	5	5	5	5
フタロシンアニングリーン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
モダフロー	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ジシアジアミド	2	2	2	1	2	1
「2P4MHz」 * 11	1	1	1	0.5	1	0.5

【0046】注 * 1 KAYARAD R-205
 8: 日本化薬(株)製 フエノールノボラック型エポキシアクリレート
 ブチルセロソルブアセテート 30重量%
 * 2 KAYARAD DPHA: 日本化薬(株)製
 ジペンタエリスリトールポリアクリレート
 * 3 TEPI C-S: 日産化学(株)製 トリス
 (2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート 融点
 95~125°C
 * 4 KAYARAD SPGDA: 日本化薬(株)
 製 3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンジアクリレート(m. P. 117~120°C)、粉末、難溶性アクリレート。

30

【0047】* 5 ①: 前記式(5)の化合物

* 6 ②: 前記式(4)の化合物

* 7 ③: 前記式(7)の化合物

* 8 KAYACURE EPA: 日本化薬(株)
 製、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル* 9 イルガキュア-907: チバ・ガイギー社製
 光重合開始剤

* 10 KAYACURE DETX-S: 日本化薬(株)、2, 4-ジエチルチオキサン

* 11 「2P4MHz」: 四国化成工業社製、エポキシ硬化剤

* 12 実施例3の現像液は水を使用した。

【0048】

【表2】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
感光性						
100mJ/cm ²	○	○	○	○	×	△
300mJ/cm ²	○	○	○	○	△	△
500mJ/cm ²	○	○	○	○	○	○
現像性						
30分	○	○	○	○	○	○
60分	○	○	○	○	○	△
90分	○	○	○	○	△	×
密着性	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	9H	8H	7H	8H	9H	8H
耐酸性	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○

(9)

特開平6-329971

15

16

耐溶剤性

○ ○ ○ ○ △ ○

耐メッキ性

○ ○ ○ ○ △ △

耐半田性

○ ○ ○ ○ ○ ○

1回

○ ○ ○ ○ ○ ○

3回

○ ○ ○ ○ ○ ○

5回

○ ○ ○ ○ △ △

絶縁抵抗 (Ω)

初期値 ($\times 10^{13}$) 2.7 4.5 2.3 2.5 2.6 4.4試験後の値 ($\times 10^{12}$) 6.5 7.3 4.2 4.9 4.8 6.9

【0049】表2の評価結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、感光性及び現像性に優れ、又、硬化皮膜は硬度が大きく、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐金メッキ性、耐電解腐食性に優れている。

【0050】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は感光性及び現像性に優れ、その硬化物は密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性、耐電解腐食性及び電気絶縁性に優れています。特にソルダーレジスト樹脂組成物として適しています。